

ВЛИЯНИЕ СИЛЬНО СВЯЗАННЫХ МОЛЕКУЛ ВОДЫ НА ФОТОВОЗБУЖДЕНИЕ КРАСИТЕЛЯ ТИОНИНА В РАСТВОРЕ: КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Костюкова Л.О.¹, Воронин Д.П.², Рыбакова К.А.², Савченко Е.В.², Костюков В.В.²

¹ Черноморское высшее военно-морское училище им. П.С. Нахимова

ул. Дыбенко, 1а, г. Севастополь, 299028, РФ

² Севастопольский государственный университет

ул. Университетская, 33, г. Севастополь, 299053, РФ; e-mail: viktorkostukov@gmail.com

Поступила в редакцию: 19.07.2021

Аннотация. При помощи нестационарной теории функционала плотности (TD-DFT) на уровне ХЗLYP/6-31++G(d,p)/SMD вычислен вибранный спектр поглощения тиазинового красителя тионина (ТН) в водном растворе. Данное исследование является логическим продолжением опубликованной ранее работы [Л.О. Kostjukova et al. Optik 242 (2021) 167156], в которой водное окружение ТН задавалось неявно в приближении сплошной среды при помощи модели SMD. В настоящей работе использовалось комбинированное задание водного окружения: явным образом описывались пять молекул воды, образующие сильные водородные связи с молекулой красителя; остальная водная среда задавалась неявно, также методом SMD. Данный подход применялся с целью выяснения влияния сайт-специфических взаимодействий с растворителем как на основное, так и на возбужденное состояние молекулы красителя, и на переход между ними (сольватохромизм). Представляло интерес также и обратное влияние возбуждения молекулы ТН на ее ближайшую гидратную оболочку. Расчеты показали, что имеет место усиление этих Н-связей при фотовозбуждении красителя. При этом максимум вибранного спектра поглощения ТН испытывает батохромный сдвиг на 14 нм. Данные результаты проанализированы с точки зрения сольватохромной теории. Построены граничные молекулярные орбитали, между которыми происходит электронный переход, карты распределения электронной плотности и электростатического потенциала основного и возбужденного состояний системы «ТН+5Н₂O». Выполнен анализ фотоиндуцированной поляризации молекулы красителя.

Ключевые слова: тионин, водный раствор, возбужденное состояние, вибранный спектр поглощения, сольватохромизм, водородная связь, нестационарная теория функционала плотности.

ВВЕДЕНИЕ

Тионин (3,7-диамино-фенотиазин-5, ТН, рис. 1) – фенотиазиновый краситель, впервые синтезированный Шарлем Лаутом в 1861 г.

ТН широко применяется для биологического окрашивания [1], фотосенсибилизации [2], фотоиндуцированной инактивации вирусов [3], фотоинициации полимеризации [4], в фотогальванических элементах [5] и нанокompозитных сенсорах [6-10]. При помощи оптических методов было установлено, что молекула ТН способна эффективно связываться с поверхностями графена [11,12], углеродных нанотрубок [13], наночастицами золота [13-16], глины [17-19], мембранами [20-21], различными макромолекулами [22,23], в том числе, с ДНК [24-26], РНК [27] и белками [28,29], мицеллами [30-32], квантовыми точками [33-35], циклодекстринами [36,37], железом [38-40], мезопорными метериалами [41], аминами [42]. Выполнено множество экспериментальных оптических исследований самого ТН – агрегации [43-52], гидрирования [53], радиолиза [54], триплетного состояния [51,55], фоторедукции [56-61], таутомерии [62], щелочного гидролиза [63], окислительной дегградации [64], электронных состояний [65] и сольватохромизма [66]. Теоретический анализ электронных состояний ТН был выполнен в [67-72]. Однако теоретический спектр поглощения красителя в водном растворе, совпадающий с экспериментальным ($\lambda_{\max} \approx 597$ нм [44]), до недавнего времени не был получен. В частности, в [67-72] вычисленные величины максимума поглощения λ_{vert} оказались меньше экспериментальной λ_{\max} . Возможной причиной такого расхождения явился неучет вибранный связи. Несмотря на множество работ, посвященных фотофизическим свойствам этого красителя, некоторые вопросы все еще вызывают разногласия. Одним из них является тип синглетного электронного перехода, соответствующий полосе поглощения в видимой области. В теоретических работах получено, что полоса поглощения ТН в видимой области спектра обусловлена переходом НОМО→LUMO ($S_0 \rightarrow S_1$), относящегося к $\pi \rightarrow \pi^*$ типу [67-72]. В работе [66] на основе спектроскопии термальной линзы авторы сделали вывод о существовании двух близко расположенных состояний S_1 (1L_a и 1L_b),

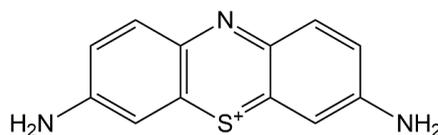


Рисунок 1. Молекула тионина

образованных связыванием π^* - и n -состояний. При этом в эксперименте ТН проявляет отрицательный сольватохромизм (гипсохромный сдвиг при увеличении полярности растворителя; например, λ_{\max} в этаноле равно 603 нм [67], а в воде – 597 нм, как упоминалось выше), что, в общем, соответствует $n \rightarrow \pi^*$ типу перехода с уменьшением дипольного момента молекулы при возбуждении [77]. Авторы работы [67] утверждают о переходе $n \rightarrow \pi^*$ типа, обусловленном наличием $C=S^+$ пары атомов в составе хромофора (см. рис. 1). Исчезновение полосы поглощения с $\lambda_{\max}=597$ нм (т.е. обесцвечивание раствора) в сильноокислой среде с $pH < 2$ (протонирование n -электронов неподеленной пары, в результате чего они теряют свой несвязывающий характер) также свидетельствует и об $n \rightarrow \pi^*$ типе перехода [44]. Второй спорный момент заключается в следующем. Особенностью спектра поглощения ТН (как и принадлежащего к тому же тиазиновому семейству метиленового синего) является коротковолновое плечо ($\lambda_{\text{shoulder}}=558$ нм в водном растворе [52]). Большинство авторов традиционно считают, что это плечо обусловлено димерным поглощением (см., например, [44,48,50]). Однако плечо наблюдается и в спектрах сильно разбавленных растворов красителя, где доля димеров пренебрежимо мала (4 μM в [52]). Кроме того, плечо присутствует в спектрофотометрически разрешенном спектре мономера [48]. Вопрос усложняется тем, что димер имеет максимум поглощения, расположенный очень близко к плечу ($\lambda_{2\max} \approx 563$ нм в водном растворе [50]). Другие исследователи объясняют существование плеча взаимодействием с растворителем, но не раскрывают его сущности [52]. В работе [68] на основании теоретических вычислений (SCF MO (CI)) утверждается, что плечо соответствует переходу $S_0 \rightarrow S_2$, а главный пик поглощения обусловлен переходом $S_0 \rightarrow S_1$. Авторы работы [50,70] считают плечо вибронной субполосой.

В недавней работе [73] нами впервые был вычислен вибронный спектр поглощения АС в водном растворе, хорошо совпавший с экспериментальным по положениям главного максимума и плеча. Поскольку ТН, как и остальные тиазиновые красители, относятся к классу цианинов (т.е. содержат углеродную цепь с атомами азота на обоих концах), для них характерна т.н. «цианиновая проблема», заключающаяся в систематической недооценке расчетных длин волн максимумов поглощения при использовании TD-DFT с моделью растворителя PCM (Polarizable Continuum Model). Однако в [73] было показано, что использование модели SMD [74] вместо PCM позволяет преодолеть это затруднение (впервые этот подход был использован другими авторами [75] для оксазиновых красителей). Наилучшее совпадение расчетного спектра с экспериментальным продемонстрировал функционал X3LYP [76]. Однако влияние сайт-специфических взаимодействий (водородных связей) с водным окружением в [73] на возбуждение молекулы красителя осталась невыясненным, поскольку использованная в этой работе модель сплошной среды позволяет усредненно учесть лишь соответствующие диполь-дипольные взаимодействия. Вместе с тем, известно, что это влияние в целом на органические молекулы существенно [77,78]. Важно также и обратное влияние возбуждения молекулы красителя на ее Н-связи с растворителем. В настоящей работе этот анализ выполнен путем комбинированного задания растворителя: пять молекул воды, образующие сильные Н-связи с молекулой АС, задаются явно (рис. 3), а остальное водное окружение – неявно, при помощи модели SMD.

ТЕОРИЯ И МЕТОДИКА

При поглощении фотона изменяется как электронная, так и колебательная энергия молекулы растворенного вещества, т.е. в ней происходит вибронный переход (рис. 2).

Согласно принципу Франка-Кондона [79], электронный переход от основного (GS) к возбужденному (ES) состоянию происходит при постоянных координатах ядер растворенной молекулы, а также ядер ближайшей сольватной оболочки (вертикальный переход E_{vert} на рис. 2). В этом случае молекула находится в возбужденном неравновесном (франк-кондоновском, FC) состоянии. Эта неравновесность приводит к активации колебательных уровней энергии (зеленая волна на рис. 2). Поскольку последние подчиняются распределению Больцмана, происходит множество переходов с различных колебательных уровней основного электронного состояния на различные колебательные уровни электронно-возбужденного состояния.

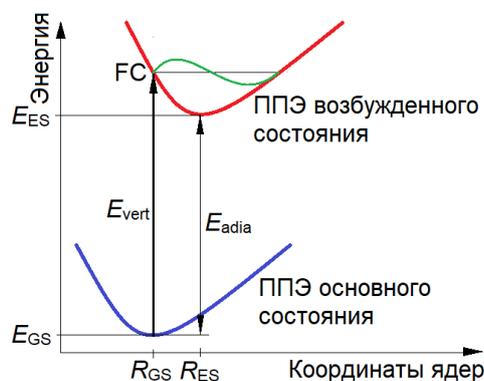


Рисунок 2. Энергетическая диаграмма вибронного перехода

Для расчета вибронных спектров однофотонного поглощения использовался обобщенный подход [80], реализованный в программном пакете Gaussian16. Этот метод представляет собой нестационарное обобщение стационарной вибронной спектроскопии, в которой интенсивность вибронного перехода рассчитывается как

$$I = \alpha \omega \sum_m \sum_n \rho_m \mu_{mn}^2 \delta \left(\frac{E_n - E_m}{\hbar} - \omega \right), \quad (1)$$

где $\alpha = \frac{10\pi N_A}{3\epsilon_0 \ln(10)\hbar c}$, ω – частота поглощенного фотона, суммирование ведется по всем m колебательным уровням основного состояния и n колебательным уровням возбужденного состояния, ρ_m – больцмановская заселенность колебательных уровней основного состояния, μ_{mn} – дипольный момент перехода, δ – функция распределения Дирака.

Основная проблема (1) заключается в том, что аналитическое выражение для μ_{mn} остается неизвестным. Поэтому на практике используется ряд Тейлора вблизи равновесной геометрии основного электронного состояния:

$$\mu_{mn}(\mathbf{Q}) = \mu_{mn}(\mathbf{Q}_{GS}) + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial \mu_{mn}}{\partial Q_i} \right)_0 Q_i + \dots, \quad (2)$$

где \mathbf{Q} – нормальные координаты, взвешенные по массе. Член нулевого порядка в (2) соответствует приближению Франка-Кондона (сильные разрешенные переходы) [79] и поправке первого порядка к подходу Герцберга-Теллера (слабые запрещенные переходы) [81]. В настоящей работе для расчета вибронных спектров использовался общий метод Франка-Кондона-Герцберга-Теллера [82].

Расчет электронно-колебательных спектров требует вычисления интегралов перекрытия, которые зависят от нормальных колебательных мод основного и возбужденного состояний. Для интегрирования используется линейное преобразование Душинского [30]:

$$\mathbf{Q}_{GS} = \mathbf{J}\mathbf{Q}_{ES} + \mathbf{K} \quad (3)$$

где \mathbf{J} – матрица Душинского, \mathbf{K} – вектор сдвига. Выражения для \mathbf{J} и \mathbf{K} зависят от модели электронного перехода (адиабатический или вертикальный) и уровня аппроксимации (считаются ли ППЭ основного и возбужденного состояний одинаковыми (см. рис. 2) или нет).

Переход от нестационарного подхода к стационарному осуществляется путем замены суммирования по состояниям интегрированием по времени. Для этого функция распределения Дирака δ в (1) заменяется выражением $\delta = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t} dt$. В конечном итоге спектр поглощения вычисляется как преобразование Фурье следа экспоненциального оператора:

$$I = \alpha' \omega \int_{-\infty}^{+\infty} \chi(t) e^{i(\omega_{adia} - \omega)t} dt, \quad (4)$$

где $\alpha' = \frac{\alpha}{Z}$, $Z = \prod_{i=1}^N \left[2 \sinh \left(\frac{\hbar \omega_i}{2k_B T} \right) \right]^{-1}$ – полная больцмановская населенность колебательных уровней основного состояния, $\omega_{adia} = \frac{E_{adia}}{\hbar}$, E_{adia} – адиабатическая энергия (разность энергий основных колебательных состояний основного состояния) и возбужденные электронные состояния, рис. 2), $\chi(t)$ – колебательная волновая функция. Моделировалась температура $T=298$ К. Для численного интегрирования (4) использовались 2^{18} шагов и временной интервал $\Delta t = 2^{18} \times 10^{-17} = 2,62 \times 10^{-12}$ с. Для уширения полос использовались гауссианы с полушириной на полувысоте $\text{HWHM} = 400$ см^{-1} , которая выбиралась таким образом, чтобы расчетный спектр лучше всего соответствовал экспериментальному.

Спектр рассчитывался с использованием модели адиабатического гессиана, в которой основное и возбужденное состояния рассматриваются с одним основанием, а гармонические ППЭ рассчитываются вблизи их равновесной геометрии (R_{GS} и R_{ES} , соответственно, на рис. 2). Первые производные электронных моментов перехода по координатам $\frac{\partial \mu_{mn}}{\partial Q_i}$ рассчитывались численно. Матрицы силовых констант рассчитывались из аналитических градиентов. Использовался базисный набор Поупла 6-31++G(d,p). Визуализация расчетных структур, электронной плотности и электростатических потенциалов проводилась с помощью программы Gaussview.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Расчетная структура комплекса «ТН+5Н₂О» представлена на рисунке 3. Согласно нашим расчетам, водородные связи ТН с водой в возбужденном состоянии сильнее, чем в основном, что проявляется в их укорочении. Явление усиления водородных связей с растворителем при фотовозбуждении различных органических молекул было впервые обнаружено Zhao и Han (см., например, [77]).

Вибронный спектр поглощения системы «ТН+5Н₂О» показан на рисунке 4.

Как видно из рисунка 4, расчетный максимум поглощения находится на $\lambda_{\text{vibron}} = 611$ нм, в то время как экспериментальный спектр имеет $\lambda_{\text{max}} = 597$ нм. Эта же величина была также получена нами теоретически в [20] для одиночной молекулы ТН на том же уровне теории X3LYP/6-31++G(d,p)/SMD. При этом форма спектра остается практически такой же. В частности, у спектра сохраняется коротковолновое плечо, обусловленное вибронными переходами №7 и №8 (табл. 1). Таким образом, пять сильных водородных связей молекулы красителя с его ближайшей гидратной оболочкой вызывают длинноволновый (батохромный сдвиг) максимума поглощения на 14 нм. Эта закономерность имела место при расчете энергий вертикальных переходов профлавина

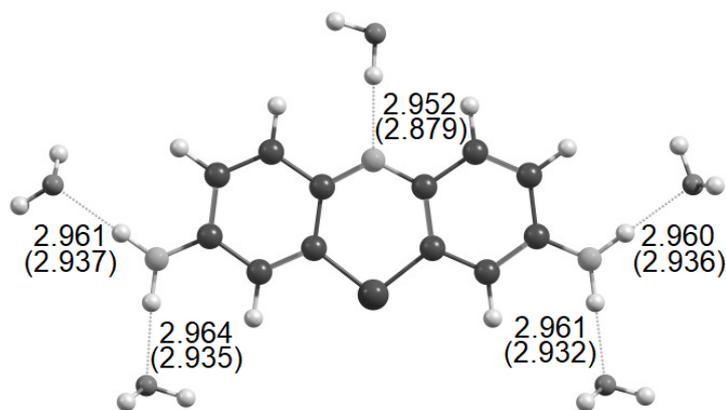


Рисунок 3. Расчетная структура гидратного комплекса ТН с пятью молекулами воды. Сильные водородные связи показаны пунктирными линиями. Их длины в Å (расстояния между тяжелыми атомами) указаны для основного и равновесного возбужденного (в скобках) состояний

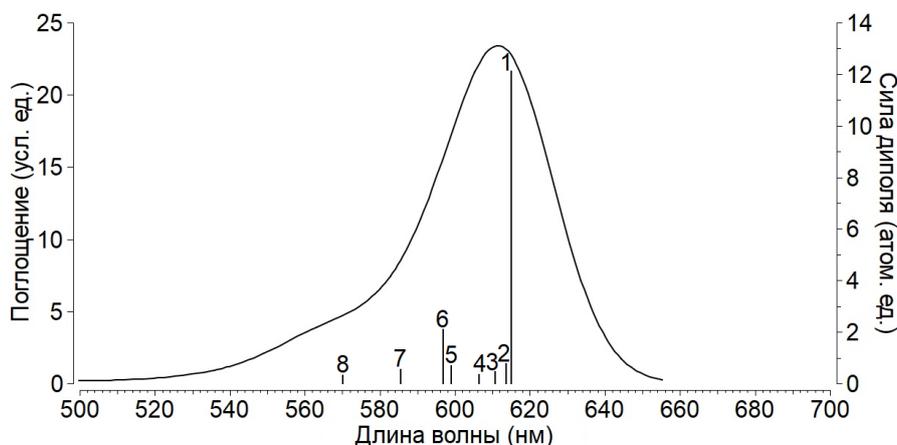


Рисунок 4. Расчетный спектр поглощения гидратного комплекса «ТН+5Н₂О». Вертикальными линиями показаны силы диполя вибронных переходов из таблицы 1

в воде [78]. Ее можно объяснить следующим образом. Поскольку энергия взаимодействия с молекулами воды для АС в возбужденном состоянии больше, чем в основном, ППЭ возбужденного состояния расположена ниже, чем при неявном задании водного окружения (рис. 2). Сближение ППЭ основного и возбужденного состояний приводит к уменьшению значений E_{adia} и E_{vert} и, как следствие, к увеличению λ_{vibron} .

Расчетные ИК спектры системы «ТН+5Н₂О» в основном и возбужденном состояниях показаны на рисунке 5. Из рисунка 5 видно, что электронное возбуждение гидратного комплекса существенно влияет на его колебания: значительно возрастает их интенсивность в целом, некоторые из них смещаются по частоте. Эти изменения можно наглядно показать при помощи матрицы Душинского (рис. 6). Количество атомов в системе «ТН+5Н₂О» составляет 41, соответственно, число нормальных мод колебаний $N=3 \times 41 - 6 = 117$.

Таблица 1. Вибронные переходы поглощения в комплексе «ТН+5Н₂О»

№	Переход	λ (нм)	E (эВ)	ν (см ⁻¹)	I	p (атом. ед.)	Описание колебаний
1	$0_0 \rightarrow 0^0$	615	2,02	0	162600	12,1	-
2	$0_0 \rightarrow 3^1$	614	2,02	32,2	10130	0,753	Маятниковые колебания молекул воды в плоскости хромофора
3	$0_0 \rightarrow 13^1$	611	2,03	115	5978	0,442	Сжатие-растяжение водородных связей с молекулами воды
4	$0_0 \rightarrow 29^1$	606	2,04	230	4713	0,346	Изгибные колебания хромофора в его плоскости
5	$0_0 \rightarrow 42^1$	599	2,07	433	9320	0,676	Сжатие-растяжение центрального кольца хромофора вдоль его короткой оси
6	$0_0 \rightarrow 44^1$	597	2,08	495	28720	2,08	
7	$0_0 \rightarrow 59^1$	585	2,12	819	7736	0,549	Сдвиговые колебания боковых колец хромофора
8	$0_0 \rightarrow 77^1$	570	2,18	1281	4299	0,297	Сжатие-растяжение центрального кольца хромофора вдоль его длинной оси

λ – длина волны перехода, E – его энергия, ν – соответствующая частота колебания в возбужденном состоянии, I – интенсивность, p – сила диполя.

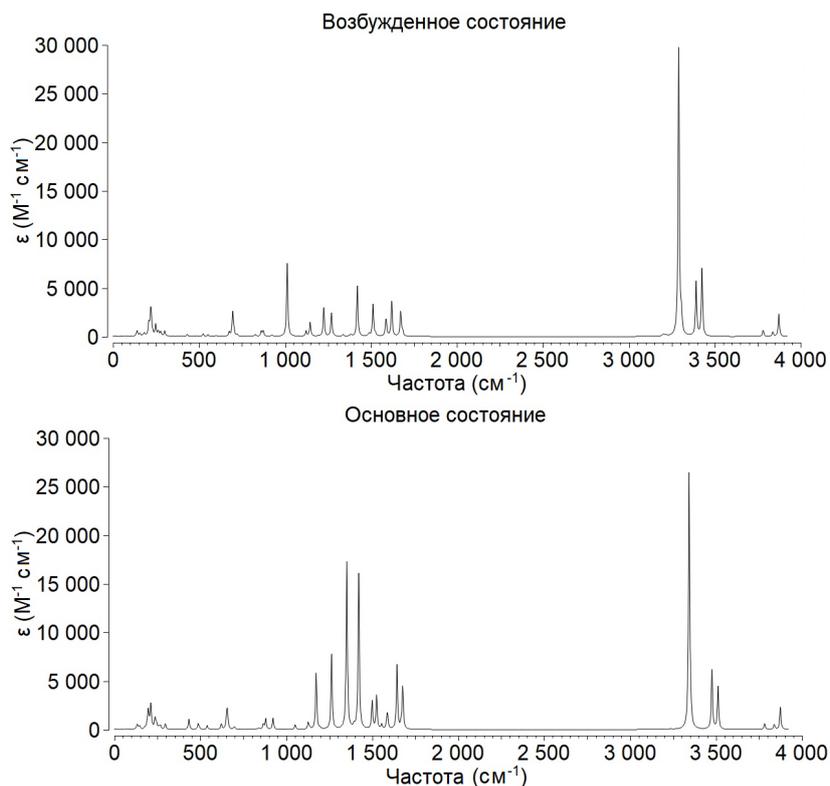


Рисунок 5. Теоретические спектры колебаний гидратного комплекса «ТН+5Н₂О»

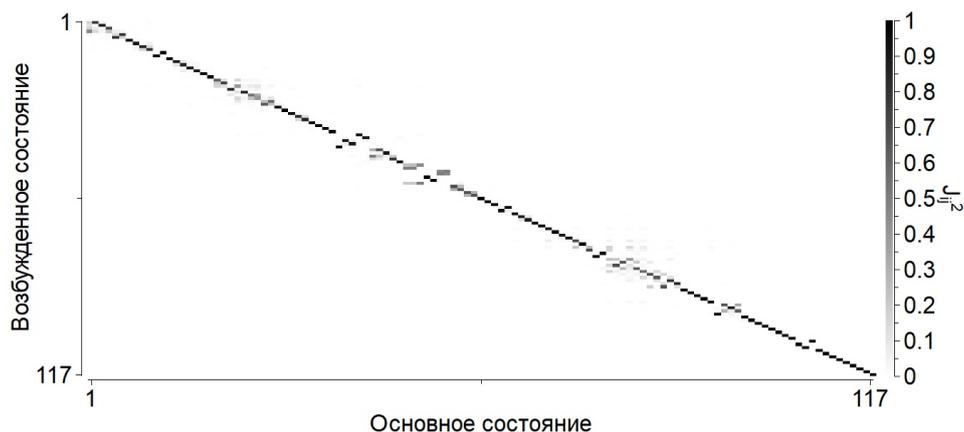


Рисунок 6. Матрица Душинского для системы «ТН+5Н₂О»

Как и в случае одиночной молекулы ТН в неявно заданной водной среде [73], полоса поглощения комплекса «ТН+5Н₂О» в видимой области соответствует синглет-синглетному переходу НОМО→LUMO. Комплекс содержит 168 электронов и, соответственно, 84 занятых молекулярных орбитали (МО). При этом МО №84 является НОМО, а МО №85 – LUMO (рис. 6). Однако, в целом, добавление сильно связанных молекул воды не изменяет существенно конфигураций данных граничных МО. Сумма франк-кондоновских факторов составила 99,76 %, следовательно, вкладом Герцберга-Теллера из (2) можно пренебречь.

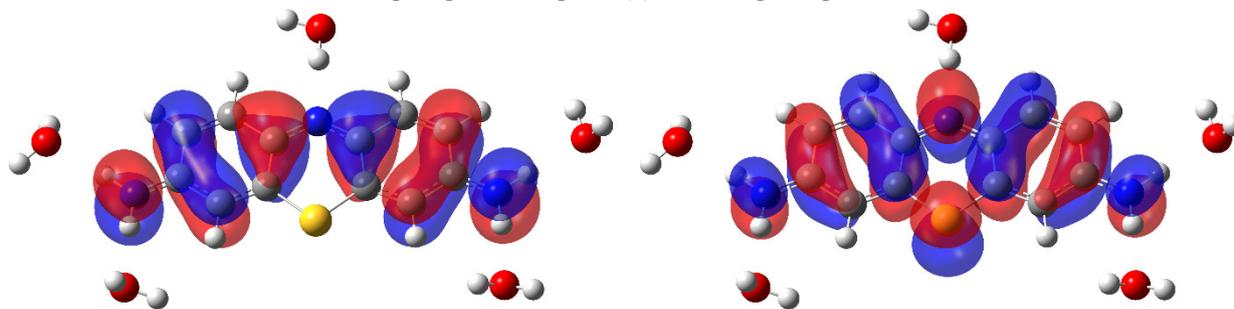


Рисунок 7. Граничные МО системы «ТН+5Н₂О», между которыми происходит рассматриваемый электронный переход: НОМО (слева) и LUMO (справа)

Таблица 2. Три наиболее низкоэнергетичных электронных перехода в системе «ТН+5Н₂О»

№	Переход	λ_{vert} , нм	E_{vert} , эВ	f	Задействованные МО
1	S ₀ →S ₁	584	2,12	1,31	НОМО→LUMO
2	S ₀ →S ₂	481	2,58	0,0101	(НОМО-1)→LUMO
3	S ₀ →S ₃	341	3,63	0,0023	(НОМО-4)→LUMO

При этом два других электронных перехода в видимой области спектра имеют очень малые силы осциллятора f , и поэтому практически не вносят вклада в спектр поглощения (табл. 2).

Изменение $\Delta\rho$ электронной плотности при возбуждении гидратного комплекса (рис. 8) показывает, что фотоиндуцированный перенос заряда имеет весьма сложный характер, и затрагивает практически всю молекулу красителя – как хромофор, так и боковые группы. Однако наибольшее перераспределение заряда все же происходит в центральном кольце хромофора. Интересно отметить, что из пяти сильно связанных с красителем молекул воды заметная поляризация при фотовозбуждении ТН имеет место только для одной – образующей водородную связь с гетероциклическим атомом кислорода О9 в центральном кольце хромофора (рис. 8 сверху). Данный атом претерпевает значительное изменение электронной плотности.

Карта распределения электростатического потенциала по ван-дер-ваальсовской поверхности гидратного комплекса в равновесном возбужденном состоянии показана на рисунке 9. Из нее следует, что при фотовозбуждении положительный заряд системы локализован на ее боковых кольцах и связанных с боковыми группами молекулах воды, а отрицательный – на центральном кольце и связанной с ним молекулой воды.

ВЫВОДЫ

Явное задание пяти молекул воды, образующих сильные водородные связи с молекулой ТН, вызывает батохромный сдвиг максимума и расчетного спектра поглощения в целом на 14 нм. При этом форма теоретического спектра, в частности его вибронного плеча, при таком комбинированном задании водного окружения практически не изменяется. Фотовозбуждение вызывает существенные изменения в ИК спектре молекулы красителя. Фотоиндуцированное перераспределение электронной плотности носит весьма сложный характер и охватывает практически всю молекулу красителя – как хромофор, так и боковые группы. Однако из пяти связанных молекул воды существенно поляризуется только одна – локализованная вблизи гетероциклического атома кислорода. Согласно расчетам, в возбужденном состоянии положительный заряд гидратного комплекса локализуется на боковых кольцах хромофора, боковых группах и связанных с ними четырех молекулах воды, а отрицательный – на центральном кольце хромофора и связанной с ним пятой молекулой воды.

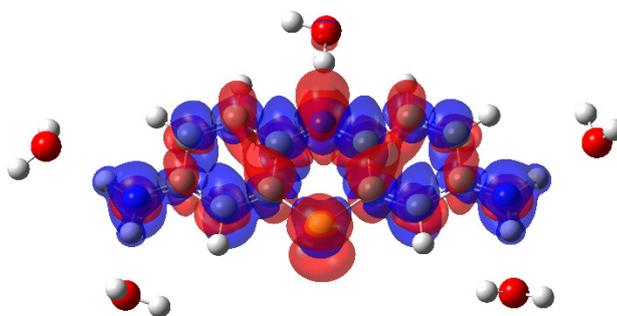


Рисунок 8. Разность $\Delta\rho$ электронных плотностей во франк-кондоновском и основном состояниях комплекса «ТН+5Н₂О». Положительные значения $\Delta\rho$ показаны красным цветом, отрицательные – синим

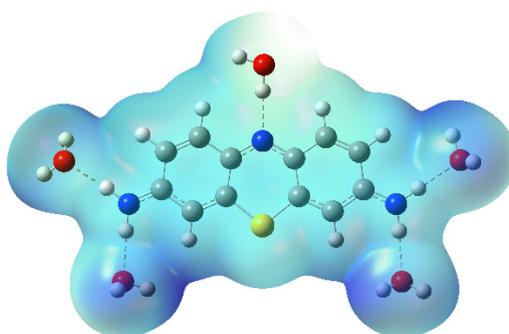


Рисунок 9. Карта распределения электростатического потенциала по ван-дер-ваальсовской поверхности системы «ТН+5Н₂О» (равновесное возбужденное состояние). Более темный синий цвет соответствует большому значению положительного потенциала

Список литературы / References:

1. Kramer H., Windrum G.M. The metachromatic staining reaction. *J. Histochem. Cytochem.*, 1955, vol. 3, pp. 227-237.
2. Shiyanovskaya I., Hepel M. Decrease of Recombination Losses in Bicomponent WO₃/TiO₂ Films Photosensitized with Cresyl Violet and Thionine. *J. Electrochem. Soc.*, 1988, vol. 145, pp. 3981-3985.
3. Jockusch S., Lee D., Turro N.J., Leonard E.F. Photo-induced inactivation of viruses: Adsorption of methylene blue, thionine, and thiopyronine on Q β bacteriophage. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, USA, 1996, vol. 93, pp. 7446-7451.
4. Neumann M.G., Rodrigues M.R. The mechanism of the photoinitiation of the polymerization of MMA by the thionine-triethanolamine system. *Polymer*, 1998, vol. 39, pp. 1657-1661.
5. Groenen E.J.J., de Groot M.S., de Ruyter R., de Wit N. Triton X-100 Micelles in the Ferrous/Thionine Photogalvanic Cell. *J. Phys. Chem.*, 1984, vol. 88, pp. 1449-1454.
6. Zhu L., Luo L., Wang Z. DNA electrochemical biosensor based on thionine-graphene nanocomposite. *Biosensors Bioelectronics*, 2012, vol. 35, pp. 507-511.
7. Hu B., Quhe R., Chen C., Zhuge F., Zhu X., Peng S., Chen X., Pan L., Wu Y., Zheng W., Yan Q., Lu J., Li R.-W., Electrically controlled electron transfer and resistance switching in reduced graphene oxide noncovalently functionalized with thionine. *J. Mater. Chem.*, 2012, vol. 22, pp. 16422-16430.
8. Afkhami A., Shirzadmehr A., Madrakian T., Bagheri H. New nano-composite potentiometric sensor composed of graphene nanosheets/thionine/molecular wire for nanomolar detection of silver ion in various real samples. *Talanta*, 2015, vol. 131, pp. 548-555.
9. Guo L., Zhang Q., Huang Y., Han Q., Wang Y., Fu Y., The application of thionine-graphene nanocomposite in chiral sensing for Tryptophan enantiomers. *Bioelectrochemistry*, 2013, vol. 94, pp. 87-93.
10. Shobha Jeykumari D.R., Ramaprabhu S., Sriman Narayanan S. A thionine functionalized multiwalled carbon nanotube modified electrode for the determination of hydrogen peroxide. *Carbon*, 2007, vol. 45, pp. 1340-1353.
11. Chen C., Zhai W., Lu D., Zhang H., Zheng W. A facile method to prepare stable noncovalent functionalized graphene solution with thionine. *Materials Res. Bull.*, 2011, vol. 46, pp. 583-587.
12. Krzyszkowska E., Walkowiak-Kulikowska J., Stienen S., Wojcik A. Thionine-graphene oxide covalent hybrid and its interaction with light. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, vol. 19, pp. 14412-14423.
13. Wang Z., Li M., Zhang Y., Yuan J., Shen Y., Niu L., Ivaska A. Thionine-interlinked multi-walled carbon nanotube/gold nanoparticle composites. *Carbon*, 2007, vol. 45, pp. 2111-2115.
14. Ruan C., Wang W., Gu B. Single-molecule detection of thionine on aggregated gold nanoparticles by surface enhanced Raman scattering. *J. Raman Spectrosc.*, 2007, vol. 38, pp. 568-573.
15. Ding Y., Chen Z., Xie J., Guo R. Comparative studies on adsorption behavior of thionine on gold nanoparticles with different sizes. *J. Colloid Interface Sci.*, 2008, vol. 327, pp. 243-250.
16. Jesna K.K., Ilanchelian M. Photophysical changes of thionine dye with folic acid capped gold nanoparticles by spectroscopic approach and its in vitro cytotoxicity towards A-549 lung cancer cells. *J. Mol. Liquids*, 2017, vol. 242, pp. 1042-1051.
17. Neumann M.G., Schmitt C.C., Gessner F. Time-Dependent Spectrophotometric Study of the Interaction of Basic Dyes with Clays II: Thionine on Natural and Synthetic Montmorillonites and Hectorites. *J. Colloid Interface Sci.*, 1996, vol. 177, pp. 495-501.
18. Czimerova A., Ceklovsky A., Bujdak J. Interaction of montmorillonite with phenothiazine dyes and pyronin in aqueous dispersions: A visible spectroscopy study. *Cent. Eur. J. Chem.*, 2009, vol. 7, pp. 343-353.
19. Gigli L., Arletti R., Vitillo J.G., Alberto G., Martra G., Devaux A., Vezzalini G. Thionine Dye Confined in Zeolite L: Synthesis Location and Optical Properties. *J. Phys. Chem. C*, 2015, vol. 119, pp. 16156-16165.
20. de Souza R.M., Siani P., Schmidt T.F., Itri R., Dias L.G. Methylene Blue Location in (Hydroperoxidized) Cardiolipin Monolayer: Implication in Membrane Photodegradation. *J. Phys. Chem. B.*, 2017, vol. 121, pp. 8512-8522.
21. SenVarma A., Bhowmik B.B. Photoinduced interaction of thionine with phospholipid and cholesterol in artificial membranes. *J. Photochem. Photobiol. B*, 1991, vol. 8, pp. 295-305.
22. Viswanathan K., Natarajan P. Photophysical properties of thionine and phenosafranin dyes covalently bound to macromolecules. *J. Photochem. Photobiol. A*, 1996, vol. 95, pp. 245-253.
23. Balasubramaniam E., Natarajan P. Photophysical properties of protoporphyrin IX and thionine covalently attached to macromolecules. *J. Photochem. Photobiol. A*, 1997, vol. 103, pp. 201-211.
24. Paul P., Hossain M., Yadav R.C., Kumar G.S. Biophysical studies on the base specificity and energetics of the DNA interaction of photoactive dye thionine: Spectroscopic and calorimetric approach. *Biophys. Chem.*, 2010, vol. 148, pp. 93-103.
25. Paul P., Kumar G.S. Toxic interaction of thionine to deoxyribonucleic acids: Elucidation of the sequence specificity of binding with polynucleotides. *J. Hazard. Mat.*, 2010, vol. 184, pp. 620-626.
26. Paul P., Kumar G.S., Thionine Interaction to DNA: Comparative Spectroscopic Studies on Double Stranded Versus Single Stranded DNA. *J. Fluoresc.*, 2012, vol. 22, pp. 71-80.
27. Paul P., Kumar G.S. Targeting ribonucleic acids by toxic small molecules: Structural perturbation and energetics of interaction of phenothiazinium dyes thionine and toluidine blue O to tRNA^{phe}. *J. Hazard. Mat.*, 2013, vol. 263, pp. 735-745.

28. Shanmugaraj K., Anandakumar S., Ilanchelian M. Exploring the biophysical aspects and binding mechanism of thionine with bovine hemoglobin by optical spectroscopic and molecular docking methods. *J. Photochem. Photobiol. B*, 2014, vol. 131, pp. 43-52.
29. Manivel P., Anandakumar S., Ilanchelian M. Exploring the interaction of the photodynamic therapeutic agent thionine with bovine serum albumin: multispectroscopic and molecular docking studies. *Luminescence*, 2015, vol. 30, pp. 729-739.
30. Gokturk S., Talman R.Y. Effect of Temperature on the Binding and Distribution Characteristics of Thionine in Sodium Dodecylsulfate Micelles. *J. Solution Chem.*, 2008, vol. 37, pp. 1709-1723.
31. Porcal G.V., Arbeloa E.M., Bertolotti S.G., Previtali C.M. Photophysics of Thionine in AOT and BHDC reverse micelles. Quenching of the triplet state by aliphatic amines studied by transient absorption spectroscopy. *J. Photochem. Photobiol. A.*, 2017, vol. 346, pp. 187-193.
32. Gokturk S., Keskin G., Talman R.Y.C., Cakir N. Spectroscopic and conductometric studies on the interactions of thionine with anionic and nonionic surfactants. *Color. Technol.*, 2017, vol. 0, pp. 1-7.
33. Ovchinnikov O.V., Smirnov M.S., Kondratenko T.S., Ambrosevich S.A., Metlin M.T., Grevtseva I.G., Perepelitsa A.S. Forster resonance energy transfer in hybrid associates of colloidal Ag₂S quantum dots with thionine molecules. *J. Nanopart. Res.*, 2017, vol. 19, p. 403.
34. Smirnov M.S., Ovchinnikov O.V., Grevtseva I.G., Tesfamicael E.T., Tikhomirov S.A., Buganov O.V., Kondratenko T.S. Control of direction of nonradiative resonance energy transfer in hybrid associates of colloidal Ag₂S/TGA QDs with thionine molecules. *J. Nanopart. Res.*, 2019, vol. 21, p. 67.
35. Smirnov M.S., Ovchinnikov O.V., Perepelitsa A.S. Resonant Nonradiative Energy Transfer in Hybrid Associates of Thionine Molecules and Ag₂S Colloidal Quantum Dots with Different Luminescence Mechanisms. *Optics Spectrosc.*, 2019, vol. 126, pp. 62-69.
36. Sanyo H. Interactions of β - and γ -Cyclodextrins with Thionine and 2-Naphthalenesulfonate in Aqueous Solution. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2000, vol. 73, pp. 861-866.
37. Hecht C., Hermann P., Friedrich J., Chang C.-C., Chang T.-C. Thionin in a cyclodextrin nanocavity: Measuring local compressibilities by pressure tuning hole burning spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.*, 2005, vol. 413, pp. 335-341.
38. Dixit N.S., Mackay R.A. Microemulsions as Photogalvanic Cell Fluids. The Surfactant Thionine-Iron(II) System. *J. Phys. Chem.*, 1982, vol. 86, pp. 4593-4598.
39. Suds Y., Shimoura Y., Sakata T., Tsubornura H. Photogalvanic Effect in the Thionine-Iron System at Semiconductor Electrodes. *J. Phys. Chem.*, 1978, vol. 82, pp. 268-271.
40. Ferreira M.I.C., Harriman A. Photoredox Reactions of Thionine. *Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1977, vol. 1, no. 73, pp. 1085-1092.
41. Xu W., Aydin M., Zakia S., Akins D.L. Aggregation of Thionine within AIMCM-48. *J. Phys. Chem. B*, 2004, vol. 108, pp. 5588-5593.
42. Murthy A.S.N., Bhardwa A.P., Charge-transfer Interactions of Thionine and Toluidine Blue with Amines. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1982, vol. 2, no. 78, pp. 1811-1814.
43. Rabinowitch E., Epstein L.F. Polymerization of dyestuffs in solution. thionine and methylene blue. *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, vol. 63, pp. 69-78.
44. Epstein L.F., Karush F., Rabinowitch E. A Spectrophotometric Study of Thionine. *J. Opt. Soc. Am.*, 1941, vol. 31, pp. 77-84.
45. Sheppard S.E., Geddes A.L. Effect of solvents upon the absorption spectra of dyes. V. Water as solvent: Quantitative examination of the dimerization hypothesis. *J. Am. Chem. Soc.*, 1944, vol. 66, pp. 2003-2009.
46. Haugen G., Hardwick R. Ionic Association in Solutions of Thionine. *J. Phys. Chem.*, 1963, vol. 67, pp. 725-731.
47. Haugen G., Hardwick R. Ionic Association in Solutions of Thionine. II. Fluorescence and Solvent Effects. *J. Phys. Chem.*, 1965, vol. 69, pp. 2988-2996.
48. Ballard R.E., Park C.H. Optical Absorption Bandshapes of Acridine Orange, Thionine, and Methylene Blue in Monomeric and Dimeric States. *J. Chem. Soc. (A)*, 1970, pp. 1340-1343.
49. Dewey T.G., Wilson P.S., Turner D.H. Solvent Effects on Stacking. A Kinetic and Spectroscopic Study of Thionine Association in Aqueous Alcohol Solutions. *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, vol. 100, pp. 4550-4554.
50. Lai W.C., Dixit N.S., Mackay R.A. Formation of H Aggregates of Thionine Dye in Water. *J. Phys. Chem.*, 1984, vol. 88, pp. 5364-5368.
51. Das S., Kamat P.V. Can H-Aggregates Serve as Light-Harvesting Antennae? Triplet-Triplet Energy Transfer between Excited Aggregates and Monomer Thionine in Aerosol-OT Solutions. *J. Phys. Chem. B*, 1999, vol. 103, pp. 209-215.
52. Ghanadzadeh Gilani A., Ghorbanpour T., Salmanpour M. Additive effect on the dimer formation of thiazine dyes. *J. Mol. Liquids*, 2013, vol. 177, pp. 273-282.
53. Chakraborty A., Ali M., Saha S.K. Molecular interaction of organic dyes in bulk and confined media. *Spectrochim. Acta A*, 2010, vol. 75, pp. 1577-1583.
54. Liu Y., Yamamoto S., Fujiyama Y., Sueishi Y. Kinetic study on the reversible hydride transfer between methylene blue and thionine. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2000, vol. 2, pp. 2367-2371.
55. Guha S.N., Moorthy P.N., Kishore K., Naik D.B., Rao K.N. One-electron reduction of thionine studied by pulse radiolysis. *Proc. Ind. Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, 1987, vol. 99, pp. 261-271.

56. Kamat P.V., Lichtin N.N. Electron transfer in the quenching of protonated triplet thionine and methylene blue by ground state thionine. *J. Photochem.*, 1982, vol. 18, pp. 197-209.
57. Liu A., Kamat P.V. Dye-Capped Semiconductor Nanoclusters. One-Electron Reduction and Oxidation of Thionine and Cresyl Violet H-Aggregates Electrostatically Bound to SnO₂ Colloids. *Langmuir*, 1996, vol. 12, pp. 2190-2195.
58. Wildes P.D., Lichtin N.N. Indirect Measurement of the Thionine-Leucothionine Synproportionation Rate Constant by a Photochemical Perturbation Technique. *J. Phys. Chem.*, 1978, vol. 82, pp. 981-984.
59. Kamat P.V. Photoelectrochemistry in colloidal systems: interfacial electron transfer between colloidal TiO₂ and thionine in acetonitrile. *J. Photochem.*, 1985, vol. 28, pp. 513-524.
60. Usui Y. Photoreduction of methylene blue and thionine in ethanol. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1965, vol. 38, pp. 206-215.
61. Somer G., Temize A. Photoreduction of thionine by water. *Photochem. Photobiol.*, 1984, vol. 40, pp. 575-580.
62. Hatchard C.G., Parke C.A. The photoreduction of thionine by ferrous sulphate. *Trans. Faraday Soc.*, 1961, vol. 57, pp. 1093-1106.
63. Weng K.C., Chiang C.-C., Cheng J.-Y., S.-Y. Cheng, R.I. Personov, T.-C. Chang, Investigation of tautomeric structures of thionin by satellite holes: matrix dependence. *Chem. Phys. Lett.*, 1999, vol. 302, pp. 347-353.
64. Mills, Hazafy D., Parkinson J., Tuttle T., Hutchings M.G. Effect of alkali on methylene blue (C.I. Basic Blue 9) and other thiazine dyes. *Dyes Pigments*, 2011, vol. 88, pp. 149-155.
65. Katafias A., Fenska J. Sulfuric acid controlled oxidative degradation of azure B and thionine dyes by cerium(IV). *Int. J. Chem. Kinetics*, 2011, vol. 43, pp. 523-536.
66. Hempelmann U., Dorfmueller T. Thermal lens spectroscopy of the phenothiazine dye thionine in solution. *J. Mol. Liquids*, 1991, vol. 48, pp. 261-275.
67. Parkanyi C., Boniface C. A quantitative study of the effect of solvent on the electronic absorption and fluorescence spectra of substituted phenothiazines: evaluation of their ground and excited singlet-state dipole moments. *Spectrochim. Acta.*, 1993, vol. 49A, pp. 1715-1725.
68. Sommer U., Kramer H.E.A. A theoretical treatment of the electronic states of thionine and related molecules. *Photochem. Photobiol.*, 1971, vol. 13, pp. 387-398.
69. Homem-de-Mello P., Mennucci B., Tomasi J., da Silva A.B.F. The effects of solvation in the theoretical spectra of cationic dyes. *Theor. Chem. Acc.*, 2005, vol. 113, pp. 274-280.
70. Rodriguez-Serrano A., Daza M.C., Doerr M., Marian C.M. A quantum chemical investigation of the electronic structure of thionine. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2012, vol. 11, pp. 397-408.
71. Rodriguez-Serrano A., Rai-Constapel V., Daza M.C., Doerr M., Marian C.M. A theoretical study of thionine: spin-orbit coupling and intersystem crossing. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2012, vol. 11, pp. 1860-1867.
72. Rodriguez-Serrano A., Rai-Constapel V., Daza M.C., Doerr M., Marian C.M. Internal heavy atom effects in phenothiazinium dyes: enhancement of intersystem crossing via vibronic spin-orbit coupling. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, vol. 17, pp. 11350-11358.
73. Kostjukova L.O., Leontieva S.V., Kostjukov V.V. TD-DFT/DFT study of thionine in aqueous solution: Vibronic absorption spectrum and electronic properties. *Optik*, 2021, vol. 242, p. 167156.
74. Marenich A.V., Cramer C.J., Truhlar D.G. Universal solvation model based on solute electron density and a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions. *J. Phys. Chem. B*, 2009, vol. 113, pp. 6378-6396.
75. Fleming S., Mills A., Tuttle T. Predicting the UV-vis spectra of oxazine dyes. *Beilstein J. Org. Chem.*, 2011, vol. 7, pp. 432-441.
76. Xu X., Goddard W.A. The X3LYP extended density functional for accurate descriptions of nonbond interactions, spin states, and thermochemical properties. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, USA, 2004, vol. 101, pp. 2673-2677.
77. Zhao G.J., Han K.L. Effects of hydrogen bonding on tuning photochemistry: Concerted hydrogen-bond strengthening and weakening. *ChemPhysChem*, 2008, vol. 9, pp. 1842-1846.
78. Qin Z., Lib X., Zhou M. A Theoretical Study on Hydrogen-Bonded Complex of Proflavine Cation and Water: The Site-dependent Feature of Hydrogen Bond Strengthening and Weakening. *J. Chin. Chem. Soc.*, 2014, vol. 61, pp. 1199-1204.
79. Condon E.U. Nuclear motions associated with electron transitions in diatomic molecules. *Phys. Rev.*, 1928, vol. 32, pp. 858-872.
80. Baiardi A., Bloino J., Barone V. General Time Dependent Approach to Vibronic Spectroscopy Including Franck-Condon, Herzberg-Teller, and Duschinsky Effects. *J. Chem. Theory Comput.*, 2013, vol. 9, pp. 4097-4115.
81. Herzberg G., Teller E. Schwingungsstruktur der Elektronenübergänge bei mehratomigen Molekülen. *Z. Phys. Chem., Abt. B*, 1933, vol. 21, pp. 410-446.
82. Santoro F., Lami A., Improta R., Bloino J., Barone V. Effective method for the computation of optical spectra of large molecules at finite temperature including the Duschinsky and Herzberg-Teller effect: The Qx band of porphyrin as a case study. *J. Chem. Phys.*, 2008, vol. 128, p. 224311.
83. Duschinsky F. The importance of the electron spectrum in multi atomic molecules. Concerning the Franck-Condon principle. *Acta Physicochim*, URSS, 1937, vol. 7, p. 551.

INFLUENCE OF STRONGLY BINDED WATER MOLECULES ON PHOTOEXCITATION OF THIONINE DYE IN SOLUTION: QUANTUM CHEMICAL ANALYSIS**Kostjukova L.O.¹, Voronin D.P.², Rybakova K.A.², Savchenko E.V.², Kostjukov V.V.²**¹Nakhimov Black Sea Higher Naval School*Dybenko st. 1a, Sevastopol, 299028, Russia*²Sevastopol State University*Universitetskaya, st. 33, Sevastopol, 299053, Russia; e-mail: viktorkostukov@gmail.com*

Abstract. Using the time-dependent density functional theory at the X3LYP/6-31++G(d,p)/SMD level, the vibronic absorption spectrum of the thiazine dye thionine (TH) in an aqueous solution was calculated. This study is a logical continuation of the previously published work [L.O. Kostjukova et al. *Optik* 242 (2021) 167156], in which the water environment of TH was set implicitly in the continuum approximation using the SMD model. In the present work, we used a combined setting of the aqueous environment: five water molecules were explicitly described, forming strong hydrogen bonds with a dye molecule; the rest of the aqueous medium was set implicitly, also by the SMD method. This approach was used to elucidate the effect of site-specific interactions with a solvent on both the ground and excited states of the dye molecule and on the transition between them (solvatochromism). The reverse effect of excitation of the TH molecule on its nearest hydration shell was also of interest. Calculations have shown that there is an increase in these H-bonds upon photoexcitation of the dye. In this case, the maximum of the vibronic absorption spectrum of TH undergoes a bathochromic shift by 14 nm. These results were analyzed from the point of view of the solvatochromic theory. Frontier molecular orbitals, between which an electronic transition occurs, and maps of the distribution of electron density and electrostatic potential of the ground and excited states of the "TH+5H₂O" system have been built. The photoinduced polarization of the dye molecule was analyzed. **Key words:** *thionine, aqueous solution, excited state, vibronic absorption spectrum, solvatochromism, hydrogen bond, time-dependent density functional theory.*